

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-144723

(43)Date of publication of application : 28.05.1999

(51)Int.Cl.

H01M 4/32
H01M 4/52
H01M 4/62

(21)Application number : 09-320480

(71)Applicant : SANYO ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 05.11.1997

(72)Inventor : TOKUDA MITSUNORI
YANO MUTSUMI
FUJITANI SHIN
NISHIO KOJI

(54) NON-SINTERED NICKEL ELECTRODE FOR SEALED ALKALINE STORAGE BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To increase the discharge capacity in a high-rate discharge of a battery by adding cobalt oxyhydroxide to a nickel hydroxide at a specified ratio, and setting the average valence of Ni in the nickel hydroxide to a specified value.

SOLUTION: A nickel electrode contains 1-10 wt.% in terms of cobalt atom of cobalt oxyhydroxide to a nickel hydroxide of active material. As a positive electrode active material, a nickel hydroxide having an average valence of Ni of 2.1-2.3 is used. The nickel hydroxide having an average valence of Ni within this range can be manufactured easily, for example, by dipping nickel hydroxide in an aqueous solution obtained by adding an alkali to a strong oxidant aqueous solution, such as hydrogen peroxide for a prescribed time. When one or more elements selected from among Zn, Mg, Ca, Mn, Al, Cd, Y, Co, Bi and lanthanoids is solid dissolved to this nickel hydroxide, swelling of the possible electrode active material can be suppressed.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 28.06.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3433076

[Date of registration] 23.05.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-144723

(43) 公開日 平成11年(1999) 5月28日

(51) Int.Cl.⁴

識別記号

F I

H 0 1 M 4/32

H 0 1 M 4/32

4/52

4/52

4/62

4/62

C

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号

特願平9-320480

(71) 出願人 000001869

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号

(22) 出願日

平成 9 年(1997)11月 5 日

(72) 発明者 徳田 光紀

大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三

洋電機株式会社内

(72) 発明者 矢野 睦

大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三

洋電機株式会社内

(72) 発明者 藤谷 伸

大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三

洋電機株式会社内

(74) 代理人 弁理士 松尾 智弘

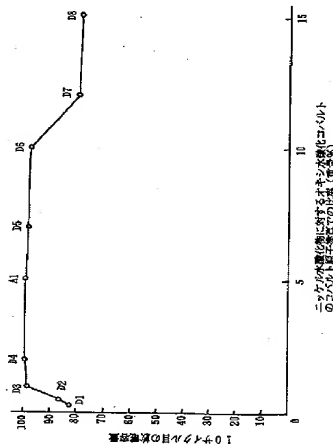
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 密閉型アルカリ蓄電池用非焼結式ニッケル極

(57) 【要約】

【課題解決手段】 ニッケル水酸化物に対するオキシ水酸化コバルトのコバルト原子換算での比率が 1 ～ 10 重量 % であり、且つニッケル水酸化物中のニッケルの平均価数が 2.1 ～ 2.3 価である。

【効果】 高率放電での放電容量が大きいアルカリ蓄電池を与える非焼結式ニッケル極が提供される。



【特許請求の範囲】

【請求項1】活物質としてのニッケル水酸化物にオキシ水酸化コバルトが添加されているアルカリ蓄電池用非焼結式ニッケル極において、ニッケル水酸化物に対するオキシ水酸化コバルトのコバルト原子換算での比率が1～10重量%であり、且つニッケル水酸化物中のニッケルの平均価数が2.1～2.3価であることを特徴とする密閉型アルカリ蓄電池用非焼結式ニッケル極。

【請求項2】活物質としてのニッケル水酸化物の粒子表面がオキシ水酸化コバルトで被覆されているアルカリ蓄電池用非焼結式ニッケル極において、ニッケル水酸化物に対するオキシ水酸化コバルトのコバルト原子換算での比率が1～10重量%であり、且つニッケル水酸化物中のニッケルの平均価数が2.1～2.3価であることを特徴とする密閉型アルカリ蓄電池用非焼結式ニッケル極。

【請求項3】ニッケル水酸化物に、亜鉛、マグネシウム、カルシウム、マンガン、アルミニウム、カドミウム、イットリウム、コバルト、ビスマス及びランタノイドから選ばれた少なくとも1種の元素が固溶している請求項1又は2記載の密閉型アルカリ蓄電池用非焼結式ニッケル極。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、活物質としてのニッケル水酸化物にオキシ水酸化コバルトが添加されている密閉型アルカリ蓄電池用非焼結式ニッケル極及び活物質としてのニッケル水酸化物の粒子表面がオキシ水酸化コバルトで被覆されている密閉型アルカリ蓄電池用非焼結式ニッケル極に係わり、詳しくは、高率放電での放電容量（比容量）が大きいアルカリ蓄電池を与える非焼結式ニッケル極を提供することを目的とした、活物質の改良に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】従来、ニッケル・水素蓄電池、ニッケル・カドミウム蓄電池等の密閉型アルカリ蓄電池の正極として、ニッケル粉末を穿孔銅板等に焼結させて得た焼結基板に活物質（水酸化ニッケル）を含浸させてなる焼結式ニッケル極がよく知られている。

【0003】焼結式ニッケル極において活物質の充填量を増やすためには、多孔度の大きい焼結基板を用いる必要がある。しかし、焼結によるニッケル粒子間の結合は弱いため、焼結基板の多孔度を大きくするとニッケル粒子が焼結基板から脱落し易くなる。従って、実用上は、焼結基板の多孔度を80%より大きくすることができず、それゆえ焼結式ニッケル極には、活物質の充填量が少ないという問題がある。また、一般に、ニッケル粉末の焼結体の孔径は10μm以下と小さいため、活物質の焼結基板への充填を、煩雑な含浸工程を数回繰り返し

行う必要がある溶液浸法により行わなければならないという問題もある。

【0004】このようなことから、最近、ペースト式ニッケル極に代表される非焼結式ニッケル極が提案されている。ペースト式ニッケル極は、活物質（水酸化ニッケル）と結着剤（メタルセルロース水溶液など）との混練物（ペースト）を多孔度の大きい基板に充填することにより作製される。ペースト式ニッケル極では、多孔度の大きい基板を用いることができるので（多孔度95%以上の基板を用いることができる）、活物質の充填量を多くすることができるとともに、活物質の基板への充填が容易である。

【0005】しかしながら、ペースト式ニッケル極において活物質の充填量を多くするべく多孔度の大きい基板を用いると、基板の集電性が悪くなり、活物質利用率が低下する。

【0006】そこで、ペースト式ニッケル極の活物質利用率を高めるべく、水酸化ニッケルに導電剤として水酸化コバルト（ $\text{Co}(\text{OH})_2$ ）を添加することが提案されている（特開昭61-49374号公報参照）。コバルト2価の水酸化コバルトは初回の充電によりコバルト3価のオキシ水酸化コバルト（ $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ ）に酸化され、これが導電性ネットワークを形成して、活物質利用率を向上させる。

【0007】ところで、ニッケル・水素蓄電池やニッケル・カドミウム蓄電池は、負極容量を正極容量に比べて大きくして、正極が満充電されても負極には未充電部分（以下、この未充電部分の理論容量を「充電リザーブ」と称する。）が存在するように設計されている。この充電リザーブは、充電末期及び過充電時に正極から発生する酸素ガス（ $2\text{OH}^- \Rightarrow 1/2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^-$ ）を負極で吸収することにより（カドミウム極の場合： $\text{Cd} + 1/2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{Cd}(\text{OH})_2$ ；水素極の場合： $4\text{MH} + \text{O}_2 \Rightarrow 4\text{M} + 2\text{H}_2\text{O}$ ）、密閉型電池の内圧の上昇を抑制するために設けられるものがあるが、高率放電時の負極の活物質利用率の低下に因る放電容量の低下を抑制する働きも有している。

【0008】上記した従来のペースト式ニッケル極における充電時の水酸化コバルトからオキシ水酸化コバルトへの酸化は不可逆反応である。すなわち、充電により生成したオキシ水酸化コバルトは放電時に還元されず、オキシ水酸化コバルトのままである。したがって、水酸化コバルトからオキシ水酸化コバルトへの酸化に要した充電電気量は、潜在的な放電電気量（以下、「放電リザーブ」と称する。）として負極に蓄えられることになる。また、充電時の水酸化ニッケルからオキシ水酸化ニッケルへの酸化も、完全な可逆反応ではない。すなわち、充電により生成したオキシ水酸化ニッケルは、放電により完全に還元されず、元の水酸化ニッケルには戻らない。すなわち、初回の充放電において正極活物質の酸化

に要した充電電気量と還元に要した放電電気量の差に等しい電気量が放電リザーブとして負極に蓄えられる。

【0009】このように負極容量に占める放電リザーブの割合が大きいと、その分だけ充電リザーブの割合が小さくなるので、高率放電時の活物質利用率の低下に因る放電容量の低下を充分に抑制することができない。放電リザーブの生成に因る充電リザーブの減少を見込んで充電リザーブを予め大きく設定すれば、高率放電時の放電容量の低下割合を抑制することはできるが、充電リザーブを大きくするためには正極容量（正極活物質の充填量）をさらに小さくしなければならないので、高率放電時の放電容量の大きいアルカリ蓄電池を与えるペースト式ニッケル極を得ることはできない。すなわち、上記した従来のペースト式ニッケル極には、高率放電での放電容量が大きいアルカリ蓄電池を得ることが困難であるという問題があった。

【0010】しかし、放電リザーブには放電末期及び高率放電時の負極電位の上昇を抑制する働きが有るので、負極容量に占める放電リザーブの割合は、少な過ぎても高率放電での放電容量は低下する。したがって、高率放電での放電容量が大きいアルカリ蓄電池を与える非焼結式ニッケル極を得るためには、放電リザーブが適正になるように、正極の不可逆反応量を設計する必要がある。

【0011】放電リザーブを適正にするということは、初回の充放電における充電電気量と放電電気量の差を適正にすることに等しい。正極導電剤として、水酸化コバルトに代えて、特公平8-24041号公報で提案されているオキシ水酸化コバルトを使用すれば、オキシ水酸化コバルトは充放電により酸化も還元もされないから、正極導電剤に由来して生成する放電リザーブを零（0）にすることができる。

【0012】しかしながら、負極の放電リザーブは、正極導電剤に由来して生成する放電リザーブと正極活物質に由来して生成する放電リザーブとの合計量であるから、正極導電剤に由来して生成する放電リザーブを零にするだけでは不十分であり、正極活物質に由来して生成する放電リザーブも減少させなければ、放電リザーブを適正にすることはできない。

【0013】したがって、本発明は、高率放電での放電容量が大きいアルカリ蓄電池を作製することを可能にする、負極に適正な放電リザーブを生成せしめる非焼結式ニッケル極を提供することを目的とする。

【0014】

【課題を解決するための手段】請求項1記載の発明に係る密閉型アルカリ蓄電池用非焼結式ニッケル極（以下、「第1電極」と称する。）は、活物質としてのニッケル水酸化物にオキシ水酸化コバルトが添加されており、ニッケル水酸化物に対するオキシ水酸化コバルトのコバルト原子換算での比率が1～10重量％であり、且つニッケル水酸化物中のニッケルの平均価数が2.1～2.3

価であることを特徴とするものである。また、請求項2記載の発明に係る密閉型アルカリ蓄電池用非焼結式ニッケル極（以下、「第2電極」と称する。）は、活物質としてのニッケル水酸化物の粒子表面がオキシ水酸化コバルトで被覆されており、ニッケル水酸化物に対するオキシ水酸化コバルトのコバルト原子換算での比率が1～10重量％であり、且つニッケル水酸化物中のニッケルの平均価数が2.1～2.3価であることを特徴とするものである。以下において、第1電極と第2電極とを、本発明電極と総称することができる。

【0015】本発明電極では、正極活物質として、ニッケルの平均価数が2.1～2.3価であるニッケル水酸化物が使用される。ニッケルの平均価数が2.1未満の場合は、充放電反応における正極の不可逆反応量が多くなり、負極の放電リザーブが過剰になる。その結果、高率放電時の活物質利用率の低下に因る負極の放電容量の低下を充電リザーブで充分に抑制することができなくなり、高率放電での電池の放電容量が低下する。一方、ニッケルの平均価数が2.3価を超える場合は、充放電反応における可逆反応量が多くなり、放電リザーブが過剰になる。その結果、放電末期及び高率放電時の負極電位の上昇を充分に抑制することができなくなり、高率放電での電池の放電容量が低下する。

【0016】正極活物質として、ニッケル水酸化物に、亜鉛、マグネシウム、カルシウム、マンガン、アルミニウム、カドミウム、イットリウム、コバルト、ビスマス及びランタノイドから選ばれた少なくとも1種の元素を固溶させたものを使用してもよい。これらの元素を固溶させることにより、正極活物質の膨化を抑制することができる。

【0017】ニッケルの平均価数が2.1～2.3価であるニッケル水酸化物は、例えば、水酸化ニッケルを、過酸化水素水、次亜塩素酸塩水溶液等の強酸化剤水溶液に水酸化ナトリウム等のアルカリを添加した水溶液に、攪拌しながら所定時間（通常、3～50分間）浸漬することにより容易に作製することができる。アルカリを添加するのは、液のpHを高めて酸化を促進するためである。

【0018】第1電極では、ニッケル水酸化物にオキシ水酸化コバルトが添加されており、また第2電極では、ニッケル水酸化物の粒子表面がオキシ水酸化コバルトで被覆されている。ニッケル水酸化物に対するオキシ水酸化コバルトの添加量乃至被覆量は、コバルト原子換算で、1～10重量％である。同添加量が1重量％未満の場合は活物質利用率が低下するため、また同添加量10重量％を超えた場合はニッケル水酸化物の充填量が減少するため、いずれの場合も放電容量が低下する。

【0019】オキシ水酸化コバルトは、例えば、水酸化コバルトを、酸化剤水溶液に水酸化ナトリウムなどのアルカリを添加した水溶液に、攪拌しながら所定時間浸漬

して酸化することにより容易に作製することができる。
なお、水酸化コバルトの酸化には、過酸化水素、次亜塩素酸塩等の強酸化剤の外、ペルオキシ二硫酸カリウムなどの弱酸化剤も使用することができる。

【0020】水酸化ニッケルからニッケルの平均価数が2.1~2.3値であるニッケル水酸化物への酸化及び水酸化コバルトからオキシ水酸化コバルトへの酸化は、それぞれ別々に行ってもよく、また強酸化剤を使用して一度に行ってもよい。

【0021】本発明を適用して好適な密閉型アルカリ蓄電池用非焼結式ニッケル極としては、導電性芯体に、活物質を含有するペーストを塗布し、乾燥してなるペースト式ニッケル極が挙げられる。このときの導電性芯体の具体例としては、ニッケル発泡体、フェルト状金属繊維多孔体及びバランシングメタルが挙げられる。この外、本発明は、チューブ状の金属導電体の中に活物質を充填するチューブ式ニッケル極、ポケット状の金属導電体の中に活物質を充填するポケット式ニッケル極、活物質を網目状の金属導電体とともに加圧成形するボタン型電池用ニッケル極などにも、適用して好適である。

【0022】本発明電極を正極として用いて好適な密閉型アルカリ蓄電池の具体例としては、ニッケル-水素蓄電池（負極：水素吸蔵合金電極）、ニッケル-カドミウム蓄電池（負極：カドミウム電極）及びニッケル-亜鉛蓄電池（負極：亜鉛電極）が挙げられる。

【0023】本発明電極は、正極活物質としてニッケルの平均価数が2.1~2.3値であるニッケル水酸化物を、また導電剤としてオキシ水酸化ニッケルを、それぞれ使用しているので、これを密閉型アルカリ蓄電池の正極として使用した場合に、負極に適正な放電リザーブが生成する。このため、本発明電極を使用した密閉型アルカリ蓄電池は、高率放電での放電容量が大きい。

【0024】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は下記実施例に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。

【0025】（実施例1）水酸化ニッケル100gと水酸化コバルト7.8g（コバルト原子換算で5g）とを、30重量%水酸化ナトリウム水溶液1000mlと12重量%次亜塩素酸ナトリウム水溶液250mlとの混合水溶液に、攪拌しながら10分間浸漬した後、ろ別し、水洗し、乾燥して、ニッケル2.2価のニッケル水酸化物とオキシ水酸化コバルトとを作製した。このようにして得たニッケル水酸化物及びオキシ水酸化コバルト100重量部と、結着剤としての1重量%メチルセルロース水溶液20重量部とを混練してペーストを調製し、このペーストをニッケル発泡体（多孔度95%、平均孔径200 μ m）の細孔内に充填し、乾燥し、加圧成形して、非焼結式ニッケル極（第1電極）を作製した。この

非焼結式ニッケル極（正極）、従来公知のペースト式カドミウム極（負極）、ポリアミド不織布（セパレータ）、30重量%水酸化カリウム水溶液（電解液）、金属製の電池缶、金属製の電池蓋などを用いて、AAサイズのアルカリ蓄電池（理論容量：約1000mAh）A1を作製した。正極容量と負極容量の比を1:2とした。以下の実施例及び比較例においても、正極容量と負極容量の比は全て1:2とした。

【0026】（実施例2）硫酸コバルト13.0gの水溶液1000mlに水酸化ニッケル100gを投入し、1モル/リットルの水酸化ナトリウム水溶液を攪拌しながら滴下して液のpHを11に調整した後、1時間攪拌混合し、ろ別し、水洗し、真空乾燥して、水酸化ニッケルの粒子表面を水酸化コバルトで被覆してなる複合体粒子粉末を作製した。なお、上記浸漬の間、液のpHをpHメータ（自動焦点付きガラス電極）にて監視して、液のpHが低下した時点で適宜1モル/リットルの水酸化ナトリウム水溶液を滴下してpHを11に保持した。このようにして得た複合体粒子粉末100gを、30重量%水酸化ナトリウム水溶液1000mlと12重量%次亜塩素酸ナトリウム水溶液250mlとの混合水溶液に、攪拌しながら10分間浸漬した後、ろ別し、水洗し、乾燥して、ニッケル2.2価のニッケル水酸化物の粒子表面をオキシ水酸化コバルトで被覆してなる複合体粒子粉末を作製した。この複合体粒子粉末100重量部と、結着剤としての1重量%メチルセルロース水溶液20重量部とを混練してペーストを調製し、このペーストをニッケル発泡体（多孔度95%、平均孔径200 μ m）の細孔内に充填し、乾燥し、加圧成形して、非焼結式ニッケル極（第2電極）を作製した。この非焼結式ニッケル極を正極として使用したこと以外は実施例1と同様にして、アルカリ蓄電池A2を作製した。

【0027】（実施例3）水酸化ニッケル100gに代えて、亜鉛が0.5重量%固溶した水酸化ニッケル100gを使用したこと以外は実施例1と同様にして、非焼結式ニッケル極（第1電極）及びアルカリ蓄電池A3を作製した。

【0028】（実施例4）12重量%次亜塩素酸ナトリウム水溶液250mlに代えて、31重量%過酸化水素水250mlを使用したこと以外は実施例1と同様にして、非焼結式ニッケル極（第1電極）及びアルカリ蓄電池A4を作製した。

【0029】（比較例1）水酸化ニッケル100重量部と、水酸化コバルト7.9重量部（コバルト原子換算で5重量部）と、結着剤としての1重量%メチルセルロース水溶液20重量部とを混練してペーストを調製し、このペーストをニッケル発泡体（多孔度95%、平均孔径200 μ m）の細孔内に充填し、乾燥し、加圧成形して、非焼結式ニッケル極を作製した。この非焼結式ニッケル極は、特開昭61-49374号公報に開示の従来

電極である。この非焼結式ニッケル極を正極として使用したこと以外は実施例1と同様にして、アルカリ蓄電池Xを作製した。

【0030】(比較例2)水酸化ニッケル100gと、一酸化コバルト6.3gとを、比重1.25の水酸化カリウム水溶液1000mlに投入した後、ペルオキソ二硫酸カリウムを135g投入して1時間攪拌混合し、ろ別し、水洗し、乾燥して、水酸化ニッケルの粒子表面をオキシ水酸化コバルトで被覆してなる複合体粒子粉末を作製した。この複合体粒子粉末100重量部と、結着剤としての1重量%メチルセルロース水溶液20重量部とを混練してペーストを調製し、このペーストをニッケル発泡体(多孔度95%、平均孔径200 μ m)の細孔内に充填し、乾燥し、加圧成形して、非焼結式ニッケル極を作製した。この非焼結式ニッケル極は、特公平8-24041号公報に開示の従来電極である。この非焼結式ニッケル極を正極として使用したこと以外は実施例1と同様にして、アルカリ蓄電池Yを作製した。

【0031】〈各電池の高率放電特性〉各電池について、25°Cにて0.1Cで16時間充電した後、25°Cにて1Cで1.0Vまで放電する工程を1サイクルとする充放電を10サイクル行い、各電池の10サイクル目の放電容量C1(mAh)を求めた。次いで、各電池を25°Cにて0.1Cで16時間充電した後、25°Cにて3Cで1.0Vまで放電して、各電池の11サイクル目の放電容量C2(mAh)を求めた。各電池について、放電容量C1に対する放電容量C2の比率P(%)を算出した。比率Pは、各電池の高率放電特性の良否を示す指標であり、この値が大きいほど、高率放電特性が良い。結果を表1に示す。表1中の各電池の10サイクル目の放電容量は、電池A1の10サイクル目の放電容量を100とした相対指数である。

【0032】

【表1】

電池	ニッケルの平均値数	10サイクル目の放電容量	比率P(%)
A1	2.2	100	88
A2	2.2	106	89
A3	2.2	100	88
A4	2.2	100	88
X	2.0	89	67
Y	2.0	92	70

【0033】表1に示すように、電池A1～A4は、電池X、Yに比べて、10サイクル目の放電容量が大きく、しかも比率Pが大きい。この結果から、本発明電極を使用することにより、従来電極を使用した場合に比べて、高率放電での放電容量が大きいアルカリ蓄電池が得

られることが分かる。

【0034】〔ニッケル水酸化物中のニッケルの平均価数と高率放電特性の関係〕ニッケル水酸化物及びオキシ水酸化コバルトを作製する際の浸漬時間を、10分に代えて、1分、3分、5分、20分、30分、50分、60分、120分、180分及び200分としたこと以外は実施例1と同様にして、ニッケルの平均価数が、順に、2.0、2.1、2.2、2.2、2.2、2.2、2.2、2.3、2.3、2.4及び2.4であるニッケル水酸化物を作製した。ニッケルの平均価数は、酸化還元滴定法により求めた。正極活物質としてこれらのニッケル水酸化物を使用したこと以外は実施例1と同様にして、アルカリ蓄電池B1～B10を作製した。各電池について、先と同じ条件の充放電サイクル試験を行い、各電池の10サイクル目の放電容量C1に対する11サイクル目の放電容量の比率Pを求めた。結果を表2に示す。表2には、電池A1の結果も示してあり、表2中のQは、電池A1の10サイクル目の放電容量C1に対する11サイクル目の放電容量の比率P(88%)を100とした相対指数である。Qの値が大きい電池ほど、高率放電特性が良い。

【0035】

【表2】

電池	ニッケルの平均値数	Q
B1	2.0	78
B2	2.1	98
B3	2.2	100
A1	2.2	100
B4	2.2	100
B5	2.2	100
B6	2.2	100
B7	2.3	99
B8	2.3	99
B9	2.4	81
B10	2.4	80

【0036】表2に示すように、電池A1、B2～B8は、電池B1、B9、B10に比べて、Qの値が大きい。この結果から、高率放電特性が良いアルカリ蓄電池を与える非焼結式ニッケル極を得るためには、ニッケルの平均価数が2.1～2.3個であるニッケル水酸化物を使用する必要があることが分かる。

【0037】〔ニッケル水酸化物に対するオキシ水酸化コバルトのコバルト原子換算での比率と放電容量の関係〕ニッケル水酸化物及びオキシ水酸化コバルトを作製する際の水酸化コバルトの使用量を、7.8g(コバル

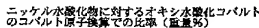
10

10

【0039】

【図面の簡単な説明】

【图 1】



(72)発明者 西尾 晃治
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. **** shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The non-sintering nickel pole for closed mold alkaline batteries characterized by for the ratio in the cobalt atom conversion of oxy-cobalt hydroxide to a nickel hydroxide being 1 - 10 % of the weight, and the average valence of the nickel in a nickel hydroxide being 2.1 - 2.3 ** on the non-sintering nickel pole for alkaline batteries where oxy-cobalt hydroxide is added by the nickel hydroxide as an active material.

[Claim 2] The non-sintering nickel pole for closed mold alkaline batteries characterized by for the ratio in the cobalt atom conversion of oxy-cobalt hydroxide to a nickel hydroxide being 1 - 10 % of the weight, and the average valence of the nickel in a nickel hydroxide being 2.1 - 2.3 ** on the non-sintering nickel pole for alkaline batteries where the particle front face of the nickel hydroxide as an active material is covered with oxy-cobalt hydroxide.

[Claim 3] The non-sintering nickel pole for closed mold alkaline batteries according to claim 1 or 2 where at least one sort of elements chosen as the nickel hydroxide from zinc, magnesium, calcium, manganese, aluminum, cadmium, an yttrium, cobalt, the bismuth, and the lanthanoids are dissolving.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. **** shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to improvement of the active material aiming at offering the non-sintering nickel pole where the service capacity (the amount of specific volume) in a high rate discharge gives a large alkaline battery in detail to the nickel hydroxide as an active material with respect to the non-sintering nickel pole for closed mold alkaline batteries where the non-sintering nickel pole for closed mold alkaline batteries where oxy-cobalt hydroxide is added, and the particle front face of the nickel hydroxide as an active material are covered with oxy-cobalt hydroxide.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, the sintering formula nickel pole which makes an active material (nickel hydroxide) come to sink into the sintered carrier which the pierced steel plank etc. was made to sinter nickel powder, and obtained it as a positive electrode of closed mold alkaline batteries, such as a nickel-hydrogen battery and a Ni-Cd battery, is known well.

[0003] In order to make [many] the fill of an active material on a sintering formula nickel pole, it is necessary to use a sintered carrier with large porosity. However, since the combination between the nickel particles by sintering is weak, if the porosity of a sintered carrier is enlarged, a nickel particle will become easy to drop out of a sintered carrier. Therefore, practically, the porosity of a sintered carrier cannot be made larger than 80%, but, so, there is a problem that there are few fills of an active material in a sintering formula nickel pole. Moreover, generally, 10 micrometers or less and since the aperture of the sintered compact of nickel powder is small, it also has the problem that restoration to the sintered carrier of an active material must be performed by the solution sinking-in method for repeating a complicated sinking-in process several times and performing it.

[0004] Since it is such, the non-sintering nickel pole represented on the paste formula nickel pole is proposed recently. A paste formula nickel pole is produced by filling up a substrate with large porosity with the kneading object (paste) of an active material (nickel hydroxide) and binders (methyl-cellulose solution etc.). Since a substrate with large porosity can be used (the substrate of 95% or more of porosity can be used), while being able to make [many] the fill of an active material, the restoration to the substrate of an active material is easy on the paste formula nickel pole.

[0005] However, if a substrate with large porosity is used to make [many] the fill of an active material on a paste formula nickel pole, the current collection nature of a substrate will become bad and an active material utilization factor will fall.

[0006] Then, adding cobalt hydroxide ($\text{Co}(\text{OH})_2$) as an electric conduction agent to nickel hydroxide is proposed to raise the active material utilization factor of a paste formula nickel pole (refer to JP,61-49374,A). Cobalt divalent cobalt hydroxide oxidizes to cobalt trivalent oxy-cobalt hydroxide ($\beta\text{-CoOOH}$) by first-time charge, and this forms a conductive network and raises an active material utilization factor.

[0007] By the way, even if it enlarges negative-electrode capacity compared with positive-electrode capacity and the full charge of the positive electrode is carried out, nickel and the hydrogen battery, and the nickel cadmium battery are designed so that a non-energized part (the geometric capacity of this non-energized part is hereafter called "charge reserve".) may exist in a negative electrode. This charge reserve absorbing the oxygen gas ($2\text{OH}^- \rightarrow 1/2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + e^-$) which occurs from a positive electrode at the time of the charge last stage and overcharge by the negative electrode -- (-- case [of a cadmium pole]: -- $\text{Cd} + 1/2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cd}(\text{OH})_2$ case [of; hydrogen pole]: -- $4\text{MH} + \text{O}_2 \rightarrow 4\text{M} + 2\text{H}_2\text{O}$) -- although it is prepared in order to suppress elevation of the internal pressure of a closed mold cell, it also has the work which suppresses the fall of the service capacity based on decline in the active material utilization factor of the negative electrode at the time of a high rate discharge

[0008] The oxidation to the oxy-cobalt hydroxide at the time of the charge in the above-mentioned conventional paste formula nickel pole from cobalt hydroxide is irreversible reaction. That is, it is not returned at the time of electric discharge, but the oxy-cobalt hydroxide generated by charge is still oxy-cobalt hydroxide. Therefore, charge quantity of electricity which the oxidation to oxy-cobalt hydroxide from cobalt hydroxide took will be stored in a negative electrode as potential electric discharge quantity of electricity ("electric discharge reserve" is called hereafter.). Moreover, the oxidation to the oxy-nickel hydroxide at the time of charge from nickel hydroxide is not a perfect reversible reaction, either. That is, it is not completely returned by electric discharge and the oxy-nickel hydroxide generated by charge does not return to the original nickel hydroxide. That is, quantity of electricity equal to the difference of charge quantity of electricity which oxidation of a positive active material took in first-time charge and discharge, and electric discharge quantity of electricity which reduction took is stored in a negative electrode as electric discharge reserve.

[0009] Thus, if the rate of the electric discharge reserve occupied in negative-electrode capacity is large, since the rate of charge reserve of only the part will become small, the fall of the service capacity based on decline in the active material utilization factor at the time of a high rate discharge cannot fully be suppressed. Since positive-electrode capacity (fill of a positive active material) must be made still smaller in order to enlarge charge reserve although the fall rate of the service capacity at the time of a high rate discharge can be suppressed if reduction of the charge reserve based on generation of electric discharge reserve is expected and charge reserve is set up greatly beforehand, the paste formula nickel pole which gives the large alkaline battery of the service capacity at the time of a high rate discharge cannot be obtained. That is, there was a problem that it was difficult for the service capacity in a high rate discharge to obtain a large alkaline battery in the above-mentioned conventional paste formula nickel pole.
 [0010] However, since there is work which suppresses elevation of the electric discharge last stage and the negative-electrode potential at the time of a high rate discharge in electric

discharge reserve, even if there are too few rates of the electric discharge reserve occupied in negative-electrode capacity, the service capacity in a high rate discharge falls. Therefore, in order for the service capacity in a high rate discharge to obtain the non-sintering nickel pole which gives a large alkaline battery, it is necessary to design the amount of irreversible reaction of a positive electrode so that electric discharge reserve may become proper.

[0011] It is equal to making proper the difference of charge quantity of electricity in first-time charge and discharge, and electric discharge quantity of electricity to make electric discharge reserve proper. As a positive-electrode electric conduction agent, it replaces with cobalt hydroxide, and if the oxy-cobalt hydroxide proposed by JP-8-24041,B is used, since neither oxidation nor reduction is carried out by charge and discharge, oxy-cobalt hydroxide can make zero (0) electric discharge reserve which originates in a positive-electrode electric conduction agent, and is generated.

[0012] However, since electric discharge reserve of a negative electrode is the total quantity with the electric discharge reserve which originates in the electric discharge reserve and the positive active material which originate in a positive-electrode electric conduction agent, and are generated, and is generated, only at carrying out the electric discharge reserve which originates in a positive-electrode electric conduction agent, and is generated to zero, it is inadequate, and if the electric discharge reserve originate and generate does not decrease a positive active material, either, it cannot make electric discharge reserve proper.

[0013] Therefore, this invention aims at offering the non-sintering nickel pole which enables service capacity in a high rate discharge to produce a large alkaline battery and which makes electric discharge reserve proper to a negative electrode generate.

[0014]

[Means for Solving the Problem] Oxy-cobalt hydroxide is added by the nickel hydroxide as an active material, and the non-sintering nickel pole for closed mold alkaline batteries concerning invention according to claim 1 ("the 1st electrode" is called hereafter.) is characterized by for the ratio in the cobalt atom conversion of oxy-cobalt hydroxide to a nickel hydroxide being 1 - 10 % of the weight, and the average valence of the nickel in a nickel hydroxide being 2.1 - 2.3 **. Moreover, the particle front face of the nickel hydroxide as an active material is covered with oxy-cobalt hydroxide, and the non-sintering nickel pole for closed mold alkaline batteries concerning invention according to claim 2 ("the 2nd electrode" is called hereafter.) is characterized by for the ratio in the cobalt atom conversion of oxy-cobalt hydroxide to a nickel hydroxide being 1 - 10 % of the weight, and the average valence of the nickel in a nickel hydroxide being 2.1 - 2.3 **. The 1st electrode and the 2nd electrode may be named this invention electrode generically below.

[0015] In this invention electrode, the nickel hydroxide whose average valence of nickel is 2.1 - 2.3 ** is used as a positive active material. When the average valence of nickel is less than 2.1, the amount of irreversible reaction of the positive electrode in a charge-and-discharge reaction increases, and electric discharge reserve of a negative electrode becomes excessive. Consequently, it becomes impossible to fully suppress the fall of the service capacity of the negative electrode based on decline in the active material utilization factor at the time of a high rate discharge by charge reserve, and the service capacity of the cell in a high rate discharge falls. On the other hand, when the average valence of nickel exceeds 2.3 **, the amount of reversible reactions in a charge-and-discharge reaction increases, and electric discharge reserve becomes [too little]. Consequently, it becomes impossible to fully suppress elevation of the electric discharge last stage and the negative-electrode potential at the time of a high rate discharge, and the service capacity of the cell in a high rate discharge falls.

[0016] You may use the thing which made at least one sort of elements chosen as the nickel hydroxide from zinc, magnesium, calcium, manganese, aluminum, cadmium, an yttrium, cobalt, the bismuth, and the lanthanoids dissolve as a positive active material. Bulking of a positive active material can be suppressed by making these elements dissolve.

[0017] The nickel hydroxide whose average valence of nickel is 2.1 - 2.3 ** is easily producible by carrying out being predetermined-time (usually for 3 - 50 minutes) immersed, stirring nickel hydroxide in the solution which added alkali, such as a sodium hydroxide, in oxidant solution, such as hydrogen peroxide solution and hypochlorite solution. Alkali is added for raising pH of liquid and promoting oxidation.

[0018] Oxy-cobalt hydroxide is added by the nickel hydroxide, and the particle front face of a nickel hydroxide is covered in the 2nd electrode by the 1st electrode at oxy-cobalt hydroxide. The addition or the amount of covering of oxy-cobalt hydroxide to a nickel hydroxide is cobalt atom conversion, and is 1 - 10 % of the weight. Since an active material utilization factor falls when this addition is less than 1 % of the weight, and in order that [when 10 % of the weight of these additions is exceeded,] the fill of a nickel hydroxide may decrease, when it is any, service capacity falls.

[0019] Oxy-cobalt hydroxide can produce cobalt hydroxide easily by carrying out being predetermined-time immersed and oxidizing in the solution which added alkali, such as a sodium hydroxide, in oxidizer solution, stirring. In addition, weak-acid-ized agents, such as a potassium peroxodisulfate, can also be used for oxidization of cobalt hydroxide outside oxidants, such as a hydrogen peroxide and a hypochlorite.

[0020] Oxidization to the nickel hydroxide whose average valence of nickel is 2.1 - 2.3 ** from nickel hydroxide, and oxidation to oxy-cobalt hydroxide from cobalt hydroxide may be performed separately, respectively, and may be performed at once using an oxidant.

[0021] With the application of this invention, as a suitable non-sintering nickel pole for closed mold alkaline batteries, the paste which contains an active material in a conductive axis is applied, and the paste formula nickel pole which it comes to dry is mentioned. As an example of the conductive axis at this time, a nickel foam, a felt-like metal-fiber porous body, and a punching metal are mentioned. Outside this, this invention applies the tube formula nickel pole filled up with an active material into a tube-like metal conductor, the pocket formula nickel pole filled up with an active material into a pocket-like metal conductor, and an active material to the nickel pole for button type cells which carries out pressing with a mesh-like metal conductor and is suitable.

[0022] As an example of a suitable closed mold alkaline battery, a nickel-hydrogen battery (negative electrode : hydrogen storing metal alloy electrode), a Ni-Cd battery (negative electrode : cadmium electrode), and a zinc nickel oxide battery (negative electrode : zinc electrode) are mentioned, using this invention electrode as a positive electrode.

[0023] Since the average valence of nickel is using oxy-nickel hydroxide for the nickel hydroxide which is 2.1 - 2.3 ** as an electric conduction agent as a positive active material again, respectively, when this is used as a positive electrode of a closed mold alkaline battery, proper electric discharge reserve generates this invention electrode to a negative electrode. For this reason, the closed mold alkaline battery which used this invention electrode has the large service capacity in a high rate discharge.

[0024]

[Example] It is possible to change this invention suitably in the range which is not limited to the following example at all and does not change the summary, and to carry out hereafter, although this invention is further explained to a detail based on an example.

[0025] (Example 1) After being immersed for 10 minutes, stirring 100g of nickel hydroxide, and 7.8g (it being 5g by cobalt atom conversion) of cobalt hydroxide 30% of the weight in 1000ml of sodium-hydroxide solution, and a 250ml [of 12 % of the weight sodium-

hypochlorite solution] mixed-water solution, it carried out the ** exception and rinsed, and it dried and the nickel hydroxide and oxy-cobalt hydroxide of nickel 2.2 ** were produced. Thus, the obtained nickel hydroxide and oxy-cobalt hydroxide 100 weight section and the 1-% of the weight methyl-cellulose solution 20 weight section as a binder were kneaded, the paste was prepared, and it was filled up with this paste in the pore of a nickel foam (95% of porosity, 200 micrometers of average apertures), and it dried, and pressing was carried out and the non-sintering nickel pole (the 1st electrode) was produced. The alkaline battery (geometric capacity : about 1000 mAh(s)) A1 of AA size was produced using this non-sintering nickel pole (positive electrode), a conventionally well-known paste formula cadmium pole (negative electrode), a polyamide nonwoven fabric (separator), 30-% of the weight potassium-hydroxide solution (electrolytic solution), the metal cell can, the metal cell lid, etc. The ratio of positive-electrode capacity and negative-electrode capacity was set to 1:2. Also in the following examples and examples of comparison, all the ratios of positive-electrode capacity and negative-electrode capacity were set to 1:2.

[0026] (Example 2) After having supplied 100g of nickel hydroxide to 1000ml of solution of 13.0g of cobalt sulfates, being dropped, stirring one mol [1.] sodium-hydroxide solution and adjusting pH of liquid to 11, stirring mixture was carried out for 1 hour, and it carried out the ** exception, and rinsed, the vacuum drying was carried out, and the complex particle powder which comes to cover the particle front face of nickel hydroxide with cobalt hydroxide was produced. In addition, when pH of liquid was supervised in the pH meter (glass electrode with automatic focusing) during above-mentioned being immersed and pH of liquid fell, one mol [1.] sodium-hydroxide solution was dropped suitably, and pH was held to 11. Thus, after being immersed for 10 minutes, stirring 100g of obtained complex particle powder 30% of the weight in 1000ml of sodium-hydroxide solution, and a 250ml [of 12 % of the weight sodium-hypochlorite solution] mixed-water solution, it carried out the ** exception and rinsed, and it dried and the complex particle powder which comes to cover the particle front face of the nickel hydroxide of nickel 2.2 ** with oxy-cobalt hydroxide was produced. This complex particle powder 100 weight section and the 1-% of the weight methyl-cellulose solution 20 weight section as a binder were kneaded, the paste was prepared, and it was filled up with this paste in the pore of a nickel foam (95% of porosity, 200 micrometers of average apertures), and it dried, and pressing was carried out and the non-sintering nickel pole (the 2nd electrode) was produced. The alkaline battery A2 was produced like the example 1 except having used this non-sintering nickel pole as a positive electrode.

[0027] (Example 3) It replaced with 100g of nickel hydroxide, and the non-sintering nickel pole (the 1st electrode) and the alkaline battery A3 were produced like the example 1 except having used 100g of nickel hydroxide to which zinc dissolved 0.5% of the weight.

[0028] (Example 4) It replaced with 250ml of sodium-hypochlorite solution 12% of the weight, and the non-sintering nickel pole (the 1st electrode) and the alkaline battery A4 were produced like the example 1 except having used 250ml of hydrogen peroxide solution 31% of the weight.

[0029] (Example 1 of comparison) The nickel hydroxide 100 weight section, the cobalt hydroxide 7.9 weight section (they are 5 weight sections by cobalt atom conversion), and the 1-% of the weight methyl-cellulose solution 20 weight section as a binder were kneaded, the paste was prepared, and it was filled up with this paste in the pore of a nickel foam (95% of porosity, 200 micrometers of average apertures), and it dried, and pressing was carried out and the non-sintering nickel pole was produced. This non-sintering nickel pole is the conventional electrode of the indication to JP,61-49374,A. Alkaline battery X was produced like the example 1 except having used this non-sintering nickel pole as a positive electrode.

[0030] (Example 2 of comparison) 100g of nickel hydroxide, and after supplying 6.3g of 1 cobalt oxide to 1000ml of potassium-hydroxide solution of specific gravity 1.25, 135g of potassium peroxodisulfates was supplied, stirring mixture was carried out for 1 hour, and it carried out the ** exception, and rinsed, and it dried and the complex particle powder which comes to cover the particle front face of nickel hydroxide with oxy-cobalt hydroxide was produced. This complex particle powder 100 weight section and the 1-% of the weight methyl-cellulose solution 20 weight section as a binder were kneaded, the paste was prepared, and it was filled up with this paste in the pore of a nickel foam (95% of porosity, 200 micrometers of average apertures), and it dried, and pressing was carried out and the non-sintering nickel pole was produced. This non-sintering nickel pole is the conventional electrode of the indication to JP,8-24041,B. Alkaline battery Y was produced like the example 1 except having used this non-sintering nickel pole as a positive electrode.

[0031] <High-rate-discharge property of each cell> About each cell, after charging by 0.1C in 25 degreeC for 16 hours, the service capacity C1 (mAh) of 10 cycle eye of each cell was calculated for the charge and discharge which make 1 cycle the process: which discharges to 1.0V by 1C in 25 degreeC. Subsequently, after charging each cell by 0.1C in 25 degreeC for 16 hours, it discharged to 1.0V by 3C by 25 degreeC, and the service capacity C2 (mAh) of 11 cycle eye of each cell was calculated. About each cell, ratio [of the service capacity C2 to service capacity C1] P (%) was computed. A ratio P is an index which shows the quality of the high-rate-discharge property of each cell, and its high-rate-discharge property is so good that this value is large. A result is shown in Table 1. The service capacity of 10 cycle eye of each cell in Table 1 is the relative index which set service capacity of 10 cycle eye of a cell A1 to 100.

[0032]

[Table 1]

電池	ニッケルの平均価数	10サイクル目の放電容量	比率P (%)
A 1	2. 2	100	88
A 2	2. 2	106	89
A 3	2. 2	100	88
A 4	2. 2	100	88
X	2. 0	89	87
Y	2. 0	92	70

[0033] As shown in Table 1, compared with Cells X and Y, cells A1-A4 have the large service capacity of 10 cycle eye, and, moreover, its

ratio P is large. This result shows that an alkaline battery with the large service capacity in a high rate discharge is obtained compared with the case where an electrode is conventionally used by using this invention electrode.

[0034] [Relation between the average valence of the nickel in a nickel hydroxide, and a high-rate-discharge property] the immersing time at the time of producing a nickel hydroxide and oxy-cobalt hydroxide Replace with in 10 minutes and it is made to be the same as that of an example 1 except having considered as 1 minute, 3 minutes, 5 minutes, 20 minutes, 30 minutes, 50 minutes, 60 minutes, 120 minutes, 180 minutes, and 200 minutes. The average valence of nickel produced in order the nickel hydroxide which are 2.0, 2.1, 2.2, 2.2, 2.2, 2.2, 2.3, 2.3, 2.4, and 2.4. It asked for the average valence of nickel by the oxidation reduction titrimetric method. Alkaline batteries B1-B10 were produced like the example 1 except having used these nickel hydroxides as a positive active material. About each cell, the charge-and-discharge cycle examination of the same conditions as the point was performed, and it asked for the ratio P of the service capacity of 11 cycle eye to the service capacity C1 of 10 cycle eye of each cell. A result is shown in Table 2. The result of a cell A1 is also shown in Table 2, and Q in Table 2 is the relative index which set the ratio P of the service capacity of 11 cycle eye to the service capacity C1 of 10 cycle eye of a cell A1 (88%) to 100. A cell with the larger value of Q has a better high-rate-discharge property.

[0035]

[Table 2]

電池	ニッケルの平均価数	Q
B 1	2. 0	7 8
B 2	2. 1	9 8
B 3	2. 2	1 0 0
A 1	2. 2	1 0 0
B 4	2. 2	1 0 0
B 5	2. 2	1 0 0
B 6	2. 2	1 0 0
B 7	2. 3	9 9
B 8	2. 3	9 9
B 9	2. 4	8 1
B 1 0	2. 4	8 0

[0036] As shown in Table 2, a cell A1 and B-2-B8 have the large value of Q compared with cells B1, B9, and B10. In order for a high-rate-discharge property to obtain the non-sintering nickel pole which gives a good alkaline battery from this result, it turns out that it is necessary to use the nickel hydroxide whose average valence of nickel is 2.1 - 2.3 **.

[0037] [The ratio in the cobalt atom conversion of oxy-cobalt hydroxide to a nickel hydroxide and relation of service capacity] the amount of the cobalt hydroxide used at the time of producing a nickel hydroxide and oxy-cobalt hydroxide 7.8g (it is 5g by cobalt atom conversion) -- replacing with - 0.47g, 0.79g, 1.6g, 4.7g, 11.0g, 15.8g, 18.9g, and 23.6g (by cobalt atom conversion) In order, alkaline batteries D1-D8 were produced in order like the example 1 except having been referred to as 0.3g, 0.5g, 1g, 3g, 7g, 10g, 12g, and 15g. About each cell, the charge-and-discharge cycle examination of the same conditions as the point was performed, and the service capacity C1 of 10 cycle eye of each cell was calculated. A result is shown in drawing 1. Drawing 1 is the graph which took the ratio (% of the weight) in cobalt atom conversion of as opposed to [in the relation between the ratio in the cobalt atom conversion of oxy-cobalt hydroxide to a nickel hydroxide and the service capacity of 10 cycle eye] a nickel hydroxide for the service capacity of 10 cycle eye of oxy-cobalt hydroxide along the horizontal axis, respectively, and was shown at the vertical axis. The result of a cell A1 is also shown in drawing 1, and the service capacity of 10 cycle eye of the vertical axis of drawing 1 is the relative index which set service capacity of 10 cycle eye of a cell A1 to 100.

[0038] Drawing 1 shows that it is necessary to make the ratio in the cobalt atom conversion of oxy-cobalt hydroxide to a nickel hydroxide into 1 - 10 % of the weight, in order to obtain the large non-sintering nickel pole of service capacity.

[0039]

[Effect of the Invention] By this invention, the non-sintering nickel pole where the service capacity in a high rate discharge gives a large alkaline battery is offered.

[Translation done.]